

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-051605
 (43)Date of publication of application : 23.03.1985

(51)Int.Cl. C01B 3/38
 H01M 8/06

(21)Application number : 58-158647

(71)Applicant : ISHIKAWAJIMA HARIMA HEAVY
 IND CO LTD

(22)Date of filing : 30.08.1983

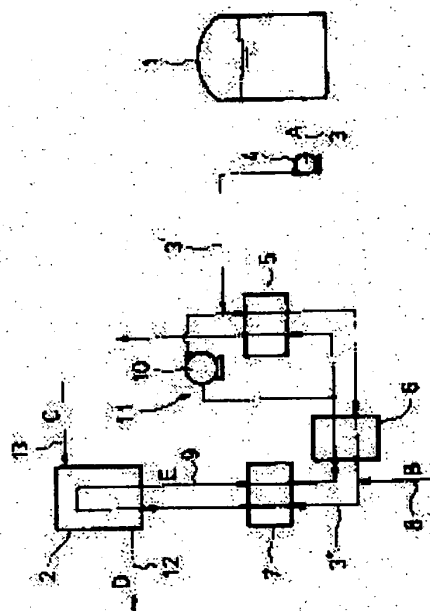
(72)Inventor : UEMATSU KOKICHI
 SUGITANI TSUNEO

(54) STEAM REFORMING PROCESS

(57)Abstract:

PURPOSE: To recover heat from recycle gas with high efficiency and to improve heat efficiency of the process by reducing partial pressure of liquid methanol by mixing a part of reformed gas with liquid methanol and evaporating methanol in this state.

CONSTITUTION: Liquid methanol A from a tank 1 is pressurized with a pump 4 and mixed with a part of reformed gas E pressurized with a recycle gas blower 10, and then the heat in the mixture is exchanged with the reformed gas E in a primary heat exchanger 5 to vaporize methanol. After heating produced gas by exchanging heat with reformed gas E in a secondary heat exchanger 6, it is mixed with steam B from a line 8, heated further in a tertiary heat exchanger 7 and is supplied to a reformer 2. Then, above-described feed gas is heated in a reformer 2 with the heat of condensation of high pressure steam C introduced from a line 13 in the presence of catalyst to produce H₂-rich reformed gas E (D is discharged condensed water).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-51605

⑬ Int.Cl.⁴C 01 B 3/38
H 01 M 8/06

識別記号

庁内整理番号

7918-4G
R-7268-5H

⑭ 公開 昭和60年(1985)3月23日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 スチームリフォーミング方法

⑯ 特 願 昭58-158647

⑰ 出 願 昭58(1983)8月30日

⑱ 発 明 者 上 松 宏 吉 東京都江東区豊洲三丁目2番16号 石川島播磨重工業株式
会社豊洲総合事務所内⑲ 発 明 者 杉 谷 恒 雄 東京都江東区豊洲三丁目2番16号 石川島播磨重工業株式
会社豊洲総合事務所内⑳ 出 願 人 石川島播磨重工業株式 東京都千代田区大手町2丁目2番1号
会社

㉑ 代 理 人 弁理士 山田 恒光 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

スチームリフォーミング方法

2. 特許請求の範囲

- 1) リフォームドガスの一部を原料供給系統にリサイクルし、該リサイクルガス中に液体メタノールを混合し、メタノールの分圧を低下した状態で加熱して気化し、更に蒸気を混合してリフォームマに送給することを特徴とするスチームリフォーミング方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はリフォームしたガスの一部をリサイクルし原料の液体メタノールと混合してメタノールの気化をより効率的に行うようにしたスチームリフォーミング方法に関するものである。

天然ガス、低級炭化水素等水蒸気を添加し加熱して熱分解させ、水素等を製造するスチームリフォーミング法が近年行なわれるようになってきているが、原料としてはいずれも気体の

ものが使用されており、メタノール等の液体燃料を使用する場合には、第1図に示す方法によりメタノールを気化する必要がある。

メタノールタンク(a)から液体メタノール(A)をメタノールポンプ(b)で昇圧し、熱交換器(c)で該メタノールを蒸気(f)によつて気化させ、次いで蒸気(f)と混合して熱交換器(d)に送り、該熱交換器(d)でリフォームされたガスすなわちリフォームドガス(e)からの熱回収によつて更に予熱し、リフォームマ(g)に導く。該リフォームマ(g)では前記予熱されたメタノールと蒸気(f)の混合ガスが触媒の存在下で蒸気(f)の凝縮熱によつて加熱され、リフォーム反応を起こす。リフォームされたH₂リッチのリフォームドガス(e)は熱交換器(d)で原料系に熱を与え、これでリフォームのプロセスを終了する。図中、(d)は凝縮水を示す。

しかし、斯かるプロセスでは熱交換器(d)においてメタノールを気化するために蒸気(f)を多量に消費してしまいシステムの熱効率を著しく低

下させる欠点がある。

本発明は、リフォーマに原料を供給する方法として、液体メタノールを単独で気化するのではなく、リフォームドガスの一部をリサイクルし、そこに液体メタノールを混合し、メタノールの分圧を下げた状態で気化させることにより、リフォームドガスからの熱回収を効果的に行ない、システムの熱効率を高めることのできるスチームリフォーミング方法にかかるものである。

以下、本発明を図面を参照しつつ説明する。

第2図は本発明を実施するための設備の一例であり、メタノールタンク(1)から液体メタノール(A)をリフォーマ(2)に供給するメタノール供給ライン(3)にメタノールポンプ(4)、一次熱交換器(5)、二次熱交換器(6)、三次熱交換器(7)を順次設け、該二次熱交換器(6)と三次熱交換器(7)との間のメタノール供給ライン(3)に蒸気(B)を供給する蒸気供給ライン(8)を接続してある。

前記リフォーマ(2)には蒸気供給ライン(8)を接続してあり、供給される蒸気(C)によりリフォー

(7)でリフォームドガス(D)と熱交換して昇温した後リフォーマ(2)に供給する。該リフォーマ(2)では触媒の存在下で前記原料を高圧蒸気(C)の凝縮熱によつて加熱し、 H_2 リッチのリフォームドガス(E)が生成する。

以上の方法において、液体メタノールにリフォームドガス(E)を混合すると、メタノールの分圧が低下し、蒸発の際の蒸発温度が下り、メタノール蒸発のための熱源としてリフォームドガス(E)の持つエネルギーを利用できることとなる。

以上述べたように本発明のスチームリフォーミング方法によれば、メタノールを原料とするリフォーミングにおいて、リフォームドガスの熱を利用してメタノールを気化させることができるので、別途メタノール気化のための熱源を必要とせず、システムの熱効率を高めることができる等の効果を発揮する。

以下に、本発明の実施例を挙げ、更に具体的に説明するが、本発明はこれらによつて何等限定されるものではない。

ミングを行ないリフォームドガス(E)をリフォームドガスライン(9)により前記三次熱交換器(7)、二次熱交換器(6)、一次熱交換器(5)を順次通して供給されるメタノール・蒸気混合ガス又はメタノールと熱交換するようにしてある。

更に、前記二次熱交換器(6)と一次熱交換器(5)との間のリフォームドガスライン(9)を分岐させ、メタノールポンプ(4)と一次熱交換器(5)との間のメタノール供給ライン(3)に接続し且つ該分岐管にリサイクルブロー(10)を設けてリサイクルライン(11)としてある。図中、(12)は凝縮水(12)排出ラインである。

メタノールタンク(1)からの液体メタノール(A)をメタノールポンプ(4)で昇圧し、リサイクルブロー(10)で昇圧されたリフォームドガス(E)の一部と混合し、一次熱交換器(5)においてリフォームドガス(E)と熱交換しメタノールを気化させる。

次いで、二次熱交換器(6)によつてリフォームドガス(E)と熱交換して加熱した後、蒸気供給ライン(8)から蒸気(B)を混入し、更に三次熱交換器

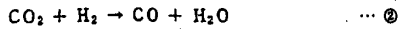
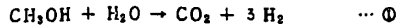
実施例

第3図は本発明の一実施例を示すもので、隣接型燃料電池に応用した場合の熱・物質収支図である。

メタノールタンク(1)から液体メタノール(A) 98 Kg-mol/Hr をメタノールポンプ(4)で約 10 ata 迄昇圧する。一方、リサイクルブロー(10)で昇圧したリフォームドガス(E) (188°C , 8.5 ata) 88 Kg-mol/Hr にメタノールポンプ(4)で昇圧したメタノールを噴霧し、気液二相流の状態で一次熱交換器(5)に導き加熱し、メタノールの分圧を下げた状態で気化させる。これにより、リフォームドガスからの効果的熱回収が可能となる。

次いで、二次熱交換器(6)で加熱した後、気液分離ドラム(10)からの 170°C 飽和の水蒸気(B) 29.4 Kg-mol/Hr と混合し、更に三次熱交換器(7)で加熱してリフォーマ(2)に導く。

リフォーマ(2)では圧縮蒸気(C)により加熱され主として下記(1)の反応が起こり、直接 H_2 リッチのリフォームドガス(E)が生成される。



リフオームドガスの温度は240℃、圧力は7.64atm、平均分子量は14.3、組成は $\text{CH}_3\text{OH}:0.2$ 、 $\text{CO}:1.5$ 、 $\text{CO}_2:9.63$ 、 $\text{H}_2:29.19$ 、 $\text{H}_2\text{O}:19.62\text{Kg-mol/Hr}$ で、このガスを熱交換器(7)(8)でリフオーマ(2)へ供給する原料と順次熱交換して冷却し、更に熱交換器(9)で冷却水にて冷却し、気液分離ドラム(10)でドレンを分離し、燃料ガス中の水分を既定値に調整する。この時発生するドレンはポンプ(11)で前記気液分離ドラム(10)に送られる。

水分量を調整された燃料ガスは熱交換器(10)で加熱され、リサイクルブロー(12)で昇圧され、リサイクル燃料と混合された後、燃料電池(13)に供給される。

一方、空気の方はエアーフィルタ(14)を通して28,000Kg/Hrの空気が低圧圧縮機(15)に導入され、圧縮後インターラ(16)で冷却され、再度高圧圧縮機(17)で7.07ataまで圧縮され、調湿用蒸気23.5Kg-mol/Hrを加えられ、燃料電池(13)に導入され

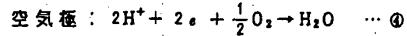
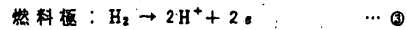
た燃焼ガスは高圧排気ガスエキスパンダ(18)及び低圧排気ガスエキスパンダ(19)で圧力回収された後大気に放出される。

燃料電池(13)から発生した68.28Kg-mol/Hrの蒸気は空気加湿用に23.5Kg-mol/Hr、リフオーミング原料用に29.4Kg-mol/Hrが使用される。又、リフオーマ加熱用蒸気については、15.8Kg-mol/Hrを蒸気圧縮機で4.8ataまで圧縮され、減温器(20)で飽和蒸気とされ、リフオーマ(2)の加熱用蒸気(C)として供給される。なお、リフオーミングの温度は高い程触媒の活性が高く、且つ平衡上未反応メタノールの量が減少するので好ましいが、熱源である蒸気の圧力が高くなり、蒸気圧縮機(20)の消費動力が大きくなるので、実用的には200~270℃の範囲が適当である。本実施例では240℃を選定した。

更に、蒸気圧縮機(20)を駆動するために蒸気タービン(21)を蒸気圧縮機(20)と同軸上に配置し、蒸気タービン(21)に207.3Kg-mol/Hrの蒸気を供給する。

る。

燃料電池(13)では電気化学的に次の反応③④が起こり、直流の電気と熱を発生する。



ここで、発生する電気の流れについては第3図では省略してある。

燃料電池(13)では26.55Kg-mol/Hrの H_2 を消費し、10MWDCの電気と熱を発生し、この熱は170℃飽和蒸気を68.28Kg-mol/Hr発生する。

燃料電池(13)を出た燃料ガスは一部はリサイクルされるが、残りは熱交換器(10)で燃料電池(13)に供給する燃料ガスに熱を与えた後燃焼器(22)へ燃料として送られる。

又、空気側については、燃料電池(13)を出た一部酸素を消費された空気は熱交換器(14)で冷却し、気液分離ドラム(10)で空気中の水分を回収した後、燃焼器(22)に導かれる。この時発生したドレンはポンプ(11)で気液分離ドラム(10)に送られる。

燃焼器(22)で燃焼し、365℃まで温度が上昇し

蒸気タービン(21)を出た蒸気は凝縮器(23)で復水され、ポンプ(24)で気液分離ドラム(10)に戻される。

第4図は熱交換器(6)を通るリフオームドガスの温度-エンタルピ線図であり、又第5図はメタノールの温度-エンタルピ線図である。8.5ataではメタノールの蒸発温度が約131℃と高く、リフオームドガスの熱によつてメタノールを気化させることができない。これに対し、第3図に示すとおりリフオームドガスを87.9Kg-mol/Hrリサイクルし、該リサイクルガス中に液体メタノールを噴霧し、二相流の状態では熱交換器(6)に導いた場合、メタノールの分圧は4.5ata迄下り、蒸発温度が下るためリフオームドガスの熱によつてメタノールを気化させることができる。

なお、メタノール及び水の露点とリサイクルガス量との関係は第6図に示すように、リサイクルガスの量を多くするとメタノールの分圧は下り、メタノールを気化させ易くなるが、逆に水の分圧が上りドレンが発生する。従つて、メタノールの分圧と水の分圧をともにある範囲内

としてドレンが発生しないようにすることが好ましく、リフォームドガスから効果的に熱回収をするためにはメタノールと水の露点が共に125℃以下であることが望ましい。従つて、リサイクルガス量はリフォーマ(2)出口のガスからリサイクルガスを差し引いたガス量を100%とするとき、リサイクルガス量を5~90%の範囲とすることが望ましい。

4. 図面の簡単な説明

第1図は従来の液体燃料使用のスチームリフォーミング方法の系統説明図、第2図は本発明のスチームリフォーミング方法の系統説明図、第3図は本発明のスチームリフォーミング方法を硫酸型燃料電池発電システムに応用した例の系統説明図、第4図はリフォームドガスの温度-エンタルピ線図、第5図はメタノールの温度-エンタルピ線図、第6図はメタノール及び水の露点とリサイクルガス量の関係を示す線図である。

(1)はメタノールタンク、(2)はリフォーマ、(3)

(3')はメタノール供給ライン、(4)はメタノールポンプ、(5)(6)(7)は熱交換器、(8)は蒸気供給ライン、(9)はリサイクルライン、(10)は気液分離ドラム、(11)は燃料電池、(12)(13)は夫々高圧、低圧圧縮機、(14)は燃焼器、(15)(16)は夫々高圧、低圧排気ガスをエクスパンダ、(17)は蒸気圧縮器、(18)は蒸気タービンを示す。

特 許 出 願 人

石川島播磨重工業株式会社

特許出願人代理人

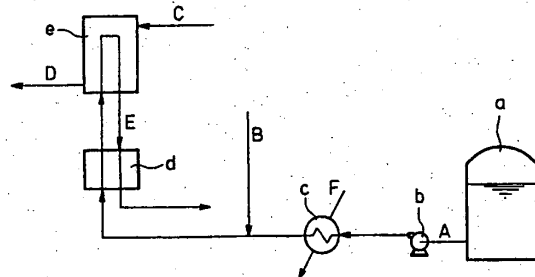
山 田 恒

特許出願人代理人

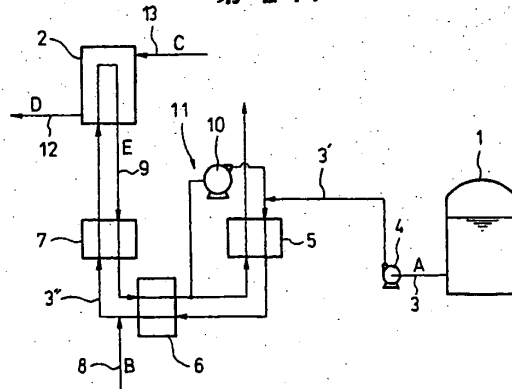
三 好 祥



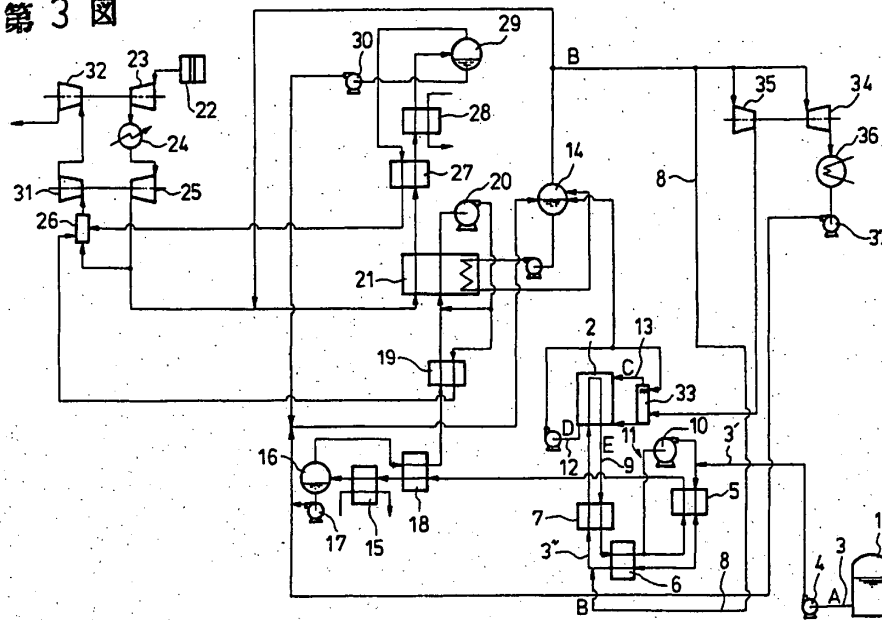
第 1 図



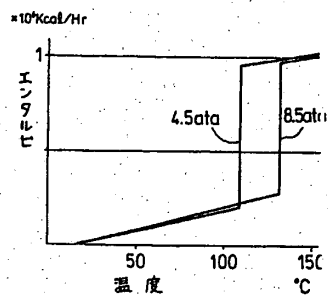
第 2 図



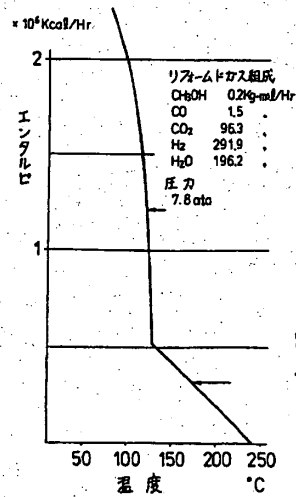
第 3 図



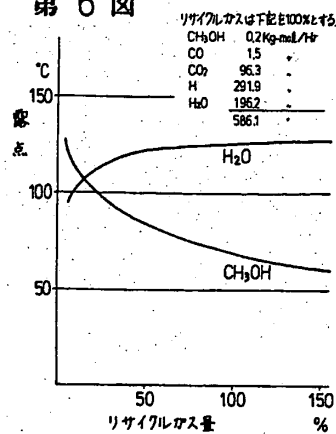
第 5 図



第 4 図



第 6 図



手続補正書(自発)

昭和58年12月26日

特許庁長官 若杉和夫殿

1. 事件の表示

昭和58年 特許願 第158647号

2. 発明の名称

スチームリフォーミング方法

3. 補正をする者

特許出願人

東京都千代田区大手町二丁目2番1号

(009) 石川島播磨重工業株式会社

4. 代理人

東京都千代田区内神田三丁目5番3号

矢萩第二ビル

(6223) 弁理士 山田恒光

(外1名)

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄、図面の簡単な説明の欄

6. 補正の内容

①明細書の発明の詳細な説明の欄の補正

(1) 第9頁第13行乃至同第14行、同第17行、同

第18行における

「蒸気圧縮機(34)」

を

「蒸気圧縮機(35)」

と補正する。

(2) 第9頁第17行乃至同第18行、同第18行乃至

同第19行、第10頁第1行における

「蒸気タービン(35)」

を

「蒸気タービン(34)」

と補正する。

②明細書の図面の簡単な説明の欄の補正

第12頁第6行乃至同第7行における

「(34)は……を示す。」

を下記の如く補正する。

「(34)は蒸気タービン、(35)は蒸気圧縮機

を示す。」

以上